

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09286972 A**

(43) Date of publication of application: **04 . 11 . 97**

(51) Int. Cl.

**C09K 3/10**  
**F16J 15/08**

(21) Application number: **08099706**

(22) Date of filing: **22 . 04 . 96**

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **ISHII YOSHITO**  
**FUJITA ATSUSHI**

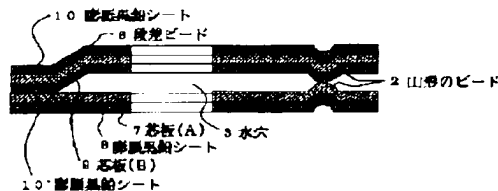
(54) **CYLINDER HEAD GASKET**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a cylinder head gasket excellent in sealing property and heat resistance, capable of preventing a seat from dropping and releasing and useful for cylinder of internal combustion engine by providing a chevron-shaped bead in the circumference of a cylinder bore and covering a metal core plate having spring elasticity with a specific sheet.

**SOLUTION:** This cylinder head gasket is formed by providing a chevron-shaped bead 2 in the circumference of a cylinder bore and covering metal core plates 7 and 9 having spring elasticity with expanded graphite sheets (Z) 8, 10 and 10' containing phosphorus element. Furthermore, Z has preferably 30-400 $\mu$ m, especially 50-200 $\mu$ m thickness and preferably 0.8-1.4g/cm<sup>3</sup>, especially 1.0-1.3g/cm<sup>3</sup> density and contains preferably  $\approx$  80ppm, especially  $\approx$  200ppm phosphorus element.

COPYRIGHT (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-286972

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 K 3/10

F 1 6 J 15/08

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 9 K 3/10

F 1 6 J 15/08

技術表示箇所

Q

R

Q

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-99706

(22) 出願日

平成8年(1996)4月22日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 石井 義人

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 藤田 淳

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

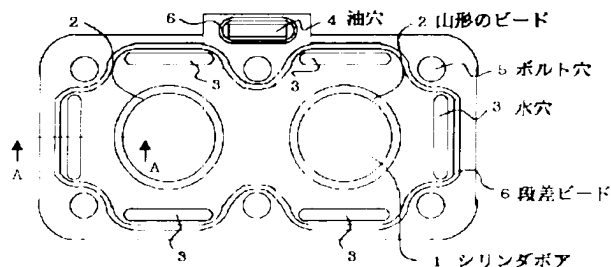
(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 シリンダヘッドガスケット

(57) 【要約】

【課題】 フランジ面への面粗度吸収性、耐熱性を保ちつつ、膨張黒鉛シートのシリンダボア内への剥離脱落のないシリンダヘッドガスケットを提供する。

【解決手段】 シリンダボアの周辺に山形ビードが設けられ、しかもバネ弾性を有する金属芯板をリン元素を含有させた膨張黒鉛シートで被覆してなるシリンダヘッドガスケット。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリンダボアの周辺に山形ビードが設けられ、しかもバネ弾性を有する金属芯板をリン元素を含有させた膨張黒鉛シートで被覆してなるシリンダヘッドガスケット。

【請求項2】 膨張黒鉛シートのリン元素含有率が80ppm以上である請求項1記載のシリンダヘッドガスケット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、内燃機関のシリンダに用いるシリンダヘッドガスケットに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の金属積層タイプのシリンダヘッドガスケットは、特開平2-38760号公報、特開平3-229069号公報に示されるように、ステンレス鋼板、普通鋼板等の鋼板の表面にゴム層を被覆した素材、又は膨張黒鉛シートを接着剤で貼り合わせた素材を一層又は数層積層したものが知られている。しかしながら、鋼板の表面にゴム層を形成したシリンダヘッドガスケットでは、ゴムの層が5〜30 $\mu$ mと薄いためシリンダヘッドやシリンダブロックに付着した深さが10 $\mu$ m以上の傷、ツールマークをシールすることが難しい。また、被覆層のゴムは耐熱温度が150℃と低いため、高温で長時間使用されるシリンダヘッドガスケットではゴム層が劣化して寿命が短くなり、長時間使用出来ない。

【0003】 そこで、鋼板に膨張黒鉛を貼り合わせたガスケットが、特開平6-147326号公報、特開平6-147325号公報に提案されている。特開平6-147326号公報には、ガスをシールするためにシリンダボア周辺に凸状ビードを設けた弾性金属板及び段差状ビードを設けた弾性金属板であって膨張黒鉛シートで被覆したものを複合したシリンダヘッドガスケットが、また、特開平6-147325号公報には、シリンダボア周辺に凸状ビードを設けた弾性金属板からなるビード板及びシリンダボア周縁に折り返しを設けた弾性金属板からなる副板であって膨張黒鉛シートで被覆したものを組み合わせた構成の金属板ガスケットが提案されている。

【0004】 これらのガスケットは、膨張黒鉛シートの被覆により、シリンダヘッドとシリンダブロックとのデツキ面におけるツールマーク、キズ等の粗さや不整を吸

発明は、前記の問題点を解決するものであり、フランジ面への面粗度吸収性、耐熱性を保ちつつ、膨張黒鉛シートのシリンダボア内への剥離脱落のないシリンダヘッドガスケットを提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、シリンダボアの周辺に山形ビードが設けられ、しかもバネ弾性を有する金属芯板をリン元素を膨張黒鉛シートで被覆してなるシリンダヘッドガスケットに関する。また、本発明は、このシリンダヘッドガスケットにおいて、膨張黒鉛シートのリン元素含有率が80ppm以上であるシリンダヘッドガスケットに関する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 まず、本発明におけるシリンダヘッドガスケットを図面を用いて説明する。図1は、本発明のシリンダヘッドガスケットの一例を示す平面図であり、図2は図1のA-A断面図である。シリンダヘッドガスケットには、シリンダボア1が形成されており、その周縁に山形ビード2が形成されている。また、水穴3、油穴4及びボルト穴5を備えており、油穴4の周縁並びに水穴3とボルト穴5の間を縫うようにして段差ビード6が形成されている。図2に示すように芯板7は、膨張黒鉛8により片面を被覆されており、及び芯板9は、膨張黒鉛シート10、10'により両面を被覆されている。膨張黒鉛シートは芯板7及び芯板9に接着剤に（図示せず）より接着されている。膨張黒鉛シートにより被覆された上記芯板7と芯板9を積層することによりシリンダヘッドガスケットが形成されている。

【0008】 本発明において、芯板は、弾性、特に、バネ特性を有する金属板であり、厚さが0.1〜0.3mmのバネ鋼板を用いることがビードの弾性（特に、バネ特性）及び山形のビードが形成し易いので好ましい。なお、本発明におけるシリンダボア、山形ビード等は、例えばバネ鋼板をプレス加工によって形成することからできる。水穴及び油穴の周辺には段差のビードを設けるのが好ましい。これらのビードにより、ガスケットが締め付けられた状態でビード部の反発で面圧を集中させ、ガス、水及び油をシールすることができる。

【0009】 芯板は、少なくともシリンダヘッド及びシリンダブロックと接触する部分にその表面が膨張黒鉛シートで被覆される。また、芯板を2枚以上使用するとき

は、膨張黒鉛シートが、高温及び酸化性ガスにより強度低下を起し、シリンダボア内に剥離脱落する不具合を生ずる場合がある。

## 【0010】

【0011】 本発明のシリンダヘッドガスケットは、膨張黒鉛シートのリン元素含有率が80ppm以上であることが好ましい。特に200ppm以上であることが好ましい。

【0012】 本発明のシリンダヘッドガスケットは、膨張黒鉛シートのリン元素含有率が80ppm以上であり、100ppm以上であることが好ましい。特に200ppm以上であることが好ましい。

【0013】 本発明のシリンダヘッドガスケットは、膨張黒鉛シートのリン元素含有率が80ppm以上であり、100ppm以上であることが好ましい。特に200ppm以上であることが好ましい。

【0014】 本発明のシリンダヘッドガスケットは、膨張黒鉛シートのリン元素含有率が80ppm以上であり、100ppm以上であることが好ましい。特に200ppm以上であることが好ましい。

方法は、硫酸-黒鉛層間化合物にリン化合物を添加後、例えば、硫酸-黒鉛層間化合物をリン化合物の水溶液に浸漬した後濾過して硫酸-黒鉛層間化合物を回収し、好ましくは100~150℃で乾燥した後、また、硫酸-黒鉛層間化合物と粉末状のリン化合物を混合した後、500℃以上の高温で熱処理を行いリン元素を含有した膨張黒鉛を作製し、さらにこれを加圧成形してシート状にする方法を採用することができる。また、前記の硫酸-黒鉛層間化合物を500℃以上の高温で熱処理して膨張黒鉛とした後、これをリン化合物の水溶液に浸漬し、濾過して膨張黒鉛を回収し、200℃以上、好ましくは300℃以上で熱処理してリン元素を含有した膨張黒鉛を作製し、さらにこれを加圧成形してシート状にする方法、上記と同様の膨張黒鉛を加圧成形した膨張黒鉛シートにした後このシートをリン化合物の水溶液に浸漬した後、200℃以上、好ましくは300℃以上で熱処理して乾燥する方法を採用することができる。

【0012】硫酸-黒鉛層間化合物または膨張黒鉛または膨張黒鉛シートに添加するリン化合物としては、オルトリン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、メタリン酸( $\text{HPO}_3$ )、ピロリン酸( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )、無水リン酸( $\text{P}_2\text{O}_5$ )、リン酸二水素ナトリウム( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )、リン酸二水素カリウム( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、リン酸二水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )、第一リン酸アルミニウム( $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ )等が好ましく、エンジンの燃焼ガスによる耐酸化性の点でリン酸二水素アンモニウムが特に好ましい。これらは、添加時には水溶液として使用されることが好ましい。

【0013】硫酸-黒鉛層間化合物は、天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の高度に結晶構造の発達した黒鉛を、濃硫酸と硝酸との混液、濃硫酸と過マンガン酸カリウムとの混液等の強酸化性の溶液に浸漬処理するか或いは濃硫酸中に浸漬させた黒鉛を電解酸化処理することにより作製できる。

【0014】本発明における膨張黒鉛シートの厚さは30~400 $\mu\text{m}$ が好ましく、さらに50~200 $\mu\text{m}$ が好ましい。膨張黒鉛シートが薄すぎると面粗度吸収性が低下する傾向があり、厚すぎると耐油性及び耐水性が低下する傾向がある。また、本発明における膨張黒鉛シートの密度は、0.8~1.4 $\text{g}/\text{cm}^3$ であることが好ましく、1.0~1.3 $\text{g}/\text{cm}^3$ であることがより好ましく、密度が大きすぎると面粗度吸収性が低下する傾向があ

る。フェノール樹脂、ニトリル変性フェノール樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂が好ましい。

【0016】上記のようにして、金属芯板の表面に膨張黒鉛シートを被覆したガスケット材料は、次いで、所定のガスケット形状に打ち抜き加工を行い、シリンダボア周縁に山形のビードを設ける。山形のビードの加工は、膨張黒鉛シートを被覆する前に行なってもよい。山形ビードは、ガスケットが締め付けられた状態で、締付面圧を集中させて高圧の燃焼ガスをシールすることができる。このようにして作製したシリンダヘッドガスケットは、単独またはこれらを2層以上に積層して使用する。

#### 【0017】

【実施例】次に本発明の実施例を説明するが、本発明は実施例の範囲に制限されない。

#### 実施例1

##### (1) 膨張黒鉛シートの作製

平均粒径が300 $\mu\text{m}$ の鱗片状天然黒鉛50gを濃度9.8%の濃硫酸500g中に浸漬したのち、濃度6.0%の濃硝酸30gを添加して硫酸-黒鉛層間化合物を作製した。硫酸-黒鉛層間化合物を水洗及び脱水した後、濃度が10%のリン酸二水素アンモニウム水溶液100gを添加し、攪拌したのち濾過し、105℃で乾燥した。次いで800℃の電気炉中で熱処理を行い、膨張黒鉛を作製した。この膨張黒鉛を面圧30 $\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレスし仮成形した後、ロールで圧縮し、板厚が0.2mm、密度が0.6 $\text{g}/\text{cm}^3$ の膨張黒鉛シートを作製した。得られた膨張黒鉛シート中に含まれるリン元素濃度は、250ppmであった。リン元素濃度の測定は、ポンプ燃焼により膨張黒鉛シートから発生するガスを水抽出し、抽出水中のリン元素をイオンクロマトグラムで測定して行った。イオンクロマトグラムとして、(株)島津製作所製HIC-6Aを使用した。

【0018】(2) シリンダヘッドガスケットの作製厚さが0.2mmのSUS304Hボイ鋼板の芯板(A)及び(B)を加工して、図1及びそのA-A断面図である図2に示すように、シリンダボア1の周辺に高さ0.3mmの山形ビード2を形成し、油穴4の周縁には、また、水穴3とボルト穴5を縫うようにして0.2mmの段差ビード6を形成した。この芯板7の片面及び芯板9の両面に接着剤としてフェノール樹脂ワニス(日立化成工業(株)製)を塗布し、図3に示すように、図2の山形ビード2に膨張黒鉛シート8を被覆し、その後ロールを通して膨張黒鉛シート8を圧縮し、膨張黒鉛シート8、10、10の厚さを有するガスケット9を作製した。

【0019】図4は、図3のガスケット9の断面図である。図4に示すように、図2の山形ビード2に膨張黒鉛シート8を被覆し、その後ロールを通して膨張黒鉛シート8を圧縮し、膨張黒鉛シート8、10、10の厚さを有するガスケット9を作製した。

【0020】図5は、図3のガスケット9の断面図である。図5に示すように、図2の山形ビード2に膨張黒鉛シート8を被覆し、その後ロールを通して膨張黒鉛シート8を圧縮し、膨張黒鉛シート8、10、10の厚さを有するガスケット9を作製した。

【0015】金属芯板への膨張黒鉛シートの被覆方法は、特に制限はないが、金属芯板或いは膨張黒鉛シートに接着剤を塗布した後、金属芯板と膨張黒鉛シートを重合機に送り、膨張黒鉛シートを被覆し、その後ロールを通して膨張黒鉛シートを圧縮し、膨張黒鉛シート8、10、10の厚さを有するガスケット9を作製した。

こと以外は、実施例1と同様にして膨張黒鉛シートを作製した。作製した膨張黒鉛シート中に含まれるリン元素濃度は100ppmであった。次いで、実施例1と同様の構造のシリンダヘッドガスケットを作製した。

#### 【0020】比較例1

濃度1%のリン酸三水素アンモニウム水溶液を使用したこと以外は、実施例1と同様にして膨張黒鉛シートを作製した。作製した膨張黒鉛シート中に含まれるリン元素濃度は70ppmであった。次いで実施例1と同様の構造 \*

\*のシリンダヘッドガスケットを作製した。

【0021】次に実施例1～2及び比較例1で得られたシリンダヘッドガスケットについて200時間のベンチ耐久試験（実機エンジン耐久試験）を実施した。試験条件は各シリンダヘッドガスケットを実機エンジンに組み込み表1に示すA及びBの工程を繰り返し、200時間継続して行った。

#### 【0022】

#### 【表1】

表1 試験条件

区 分	A	B
エンジン回転数 (rpm)	6000	1000
負 荷 条 件	全 負 荷 (フルロード)	無 負 荷
運 転 時 間 (分)	10	10

【0023】試験の結果、実施例1～2のガスケットには試験中にガス、水及び油漏れは発生せず、試験後のシリンダヘッドガスケットのシリンダボア周辺にも異常は発見されなかった。一方、比較例1のシリンダヘッドガスケットは、試験中にガス、水及び油漏れは発生しなかったが、試験後のシリンダヘッドガスケットのシリンダボア周辺の膨張黒鉛に一部崩れが発生した。

#### 【0024】

【発明の効果】請求項1～2におけるシリンダヘッドガスケットは、シール性、耐熱性に優れ、且つ膨張黒鉛シートのシリンダボア内への脱落剥離を防ぎ、シリンダヘッドガスケットの長寿命化を可能にする。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のシリンダヘッドガスケットの一例を示す30

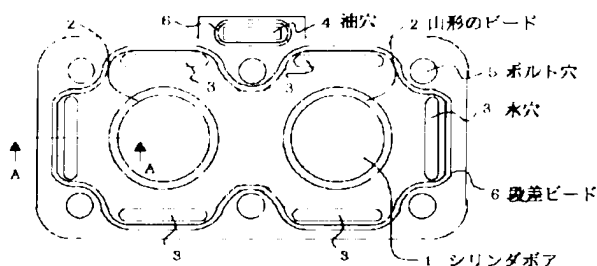
※す平面図である。

【図2】図1のA-A断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1・・・シリンダボア
- 2・・・山形のビード
- 3・・・水穴
- 4・・・油穴
- 5・・・ボルト穴
- 6・・・段差ビード
- 7・・・芯板(A)
- 8・・・膨張黒鉛シート
- 9・・・芯板(B)
- 10、10'・・・膨張黒鉛シート

【図1】



【図2】

